

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 8 7 9 2 2

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 1 月 1 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01M 4/96

10/20

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 4/96

10/20

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 9 0 8 2 2

(22) 出願日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 4 月 1 7 日

(71) 出願人 0 0 0 2 3 7 7 2 1

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

(72) 発明者 鷺坂 博人

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 富士  
電気化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 富士  
電気化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 富士  
電気化学株式会社内

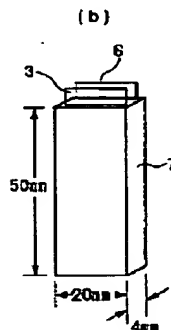
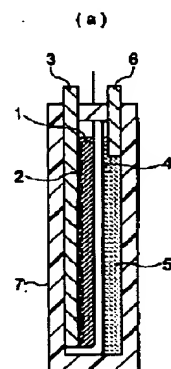
(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量かつ急速充電及び重負荷放電を可能にした二次電池を提供すること。

【構成】 0 0 2 面の面間隔 d ( 0 0 2 ) が 3 . 4 オングストローム以下の黒鉛からなる正極 1 と、実質的に硫酸鉛からなる負極 5 と、1 0 ~ 1 8 mol / l の硫酸水溶液を電解液として用いて構成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 002 面の面間隔  $d$  (002) が 3.4 オングストローム以下の黒鉛からなる正極と、実質的に硫酸鉛からなる負極と、10~18 mol/l の硫酸水溶液を電解液として用いてなることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 前記負極は硫酸鉛および鉛からなり、その可逆容量が正極の可逆容量より大きく設定されていることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】 前記二次電池は、前記正極を構成する前記黒鉛の層間に硫酸水素イオン、硫酸イオンおよび硫酸分子が取り込まれていない放電状態で組立てられてなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高容量かつ急速充電及び重負荷放電が可能な水溶液系の新規な二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これに連れて駆動電源を担う小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。この種の電池は性能的に急速充電および重負荷放電特性が特に要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 以上のごとき要望に答えるものとして本発明者らは、電気化学的な電解酸化による層間化合物生成が充電反応に対応し、その逆の還元分解反応が放電反応に対応することに着目し、硫酸-黒鉛層間化合物の電池電極材への応用について日々研究してきた。

【0004】 この種の層間化合物を利用するにあたっては、層間化合物を合成後一旦系外に取出し、これを正極として使用する場合と、黒鉛層間化合物の生成分解過程そのものを充放電反応として使用する場合に大別される。

【0005】 しかし、前者の場合には予め合成される層間化合物を系外に取り出した場合安定でなければならず、また電池の組立に当たってそのものが充電状態の物質として扱われるため、組み込む上での問題も生じ、実用的でない。

【0006】 これに対し、後者の場合には電池組立にあたってのプロセス上の問題はないものの、電流時効率が低く、放電曲線の平坦性も悪く同じく実用に耐えない。

【0007】 本発明は、以上の問題点を解決するものであって、後者の黒鉛層間化合物の生成分解過程そのものを充放電反応として使用することを前提とし、鋭意研究の結果、高容量かつ急速充電及び重負荷放電を可能にした二次電池を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の二次電池は、002 面の面間隔  $d$  (002) が 3.4 オングストローム以下の黒鉛からなる正極と、実質的に硫酸鉛からなる負極と、10~18 mol/l の硫酸水溶液を電解液として用いてなるものである。

【0009】 本発明に用いられる前記負極として好ましくは硫酸鉛および鉛からなり、その可逆容量が正極の可逆容量より大きく設定されているものを用いることである。

【0010】 また、好ましくは、前記二次電池は、正極を構成する黒鉛の層間に硫酸水素イオン、硫酸イオンおよび硫酸分子が取り込まれていない放電状態で組立てられる。

【0011】 本発明の正極材料として用いられる黒鉛は、石炭ピッチコークス、石油ピッチコークス、ニードルコークス、メソフューズピッチ系炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンブラック、サーマルブラック、縮合性多環多核芳香族炭化水素などの中から選ばれた炭化物を不活性気体雰囲気下または真空中で約 2500℃以上で熱処理することによって得られる人造黒鉛または天然黒鉛から選ばれる。

【0012】 なお、前記黒鉛の数値限定理由については次の通りである。すなわち、正極に組立てられた黒鉛には充電時において硫酸がインターカレーションして硫酸-黒鉛層間化合物が形成されるのであるが、黒鉛として 002 面の面間隔  $d$  (002) が 3.4 オングストロームを越えた黒鉛材料を正極に用いた場合には、充電時に炭素材料中の炭素原子が酸化されて二酸化炭素を生成し、分解することが確認されている。この場合における正極材料は不可逆反応となるため、充放電サイクル毎に容量が減少するほか、電池内に充満した気体により破裂する危険性も生ずる。

【0013】 またこの種の黒鉛材料では硫酸のインターカレーションする量が減少し、電池容量が低下する不具合も生ずる。この種の二次電池の場合には硫酸のインターカレーションできる量が充電容量、すなわち放電可能容量となるからであり、電池性能上好ましいものではない。

【0014】 これに対し、黒鉛として 002 面の面間隔  $d$  (002) が 3.4 オングストローム以下の黒鉛材料を正極に用いた場合には、前述のごとき酸化現象が極端に少なくなり、しかも硫酸のインターカレーションできる量が増大することが本発明者らによって確認されている。

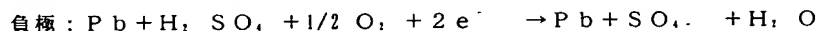
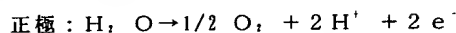
【0015】 この理由は詳細には不明であるものの、硫酸のインターカレーション時における反応は以上のような物理的な層間距離に依存し、002 面の面間隔  $d$  (002) が 3.4 オングストロームを上限としてこれを越えるものが前述のような不具合を生じ、これ以下のものが二酸化炭素の発生を防止し、インターカレーション反

応を促進するものであるからと推察され、したがって以上の数値を上限として用いることが必須条件となる。

【 0 0 1 6 】なお、前記 0 0 2 面の面間隔  $d$  ( 0 0 2 ) の下限値は特に規定されるものではないが、現存する黒鉛で最も小さい黒鉛の面間隔は 3 . 3 5 4 オングストロームであるため、この値を下限値と見做せば良い。

【 0 0 1 7 】本発明の負極に用いられる実質的に硫酸鉛とは、スポンジ状の金属鉛を所定の大きさに裁断し、酸素気流中で 2 9 0 °C に加熱してその表面に多孔状の酸化鉛を生成させ、この酸化鉛を希硫酸水溶液中に浸漬して硫酸鉛を生成したもので、この硫酸鉛が負極活物質となり、中心の鉛金属が集電体としての役割を果たすものである。

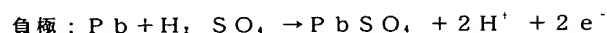
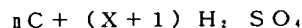
【 0 0 1 8 】なお、本発明の請求項 2 としたのは、硫酸鉛は充電の第一サイクルで鉛金属に還元され放電可能状態となる。このとき前記負極に生成可能な鉛は、理論的に正極の充電容量に相当する量しか生成できない。そこで前記負極を硫酸鉛と鉛とにより構成することによ



本発明にかかる電解液としての硫酸水溶液の硫酸濃度を 1 0 ~ 1 8 mol/l とした理由は次のように説明される。

【 0 0 2 2 】硫酸 - 黒鉛層間化合物の生成、すなわち充電反応を困難にする、例えば充電上限電圧まで一定電流で充電し硫酸を黒鉛にインターカレーションする場合、電解液中の硫酸濃度が 1 0 mol/l よりも低いと電気化学反応における分極が大きくなり、インターカレーション可能な硫酸の量が減少するため好ましくない。一方、硫酸水溶液中の硫酸濃度が 1 8 mol/l を越えた水溶液は現存しない。

【 0 0 2 3 】本発明の二次電池は以上の構成の他に前記黒鉛に混合される結着剤、セバレータ、非腐蝕性の正極集電体、非腐蝕性の正負極リード板および非腐蝕性のケースとを備え、これらの組立によって二次電池として用いることができる。



【 0 0 2 8 】

【作用及び効果】以上の黒鉛を正極として用いた二次電池では、高容量であり、サイクル安定性に優れている。したがって、この発明の二次電池は急速充電及び重負荷放電が可能な高容量の水溶液形二次電池として十分実用化できる。

【 0 0 2 9 】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。但し本発明は以下の実施例に限定されるものでない。

【 0 0 3 0 】以下の表 1 に示すように、各種黒鉛を X 線広角回折法により 0 0 2 面の面間隔  $d$  ( 0 0 2 ) の値が

て、前記正極の可逆容量より負極の可逆容量を大きくすることができることに着目したものである。

【 0 0 1 9 】このように正極および負極を構成することで、過充電時に正極で発生する酸素ガスを負極で吸収することが可能となり、過充電による危険性を回避できる。

【 0 0 2 0 】すなわち、この反応メカニズムは、鉛蓄電池の場合と同様、充電中正極では黒鉛に硫酸がインターカレーションして硫酸 - 黒鉛層間化合物が生成し、負極では硫酸鉛が生成されてスポンジ状鉛が生成するが、充電反応が終了した後も充電がなされると、正極中の電解液の水の電気分解反応が進行し、酸素ガスが発生する。一方負極では充電されたスポンジ状鉛と硫酸の界面で酸素ガスの吸収反応が進み、正極で発生した酸素ガスは吸収され、負極での水素ガスの発生が抑制されるからである。この反応式は以下のように示される。

【 0 0 2 1 】

【 0 0 2 4 】なお、以上の二次電池は請求項 3 に示すように放電状態で組立てが完了することになる。したがって、この電池では組立後に充電しないと放電状態とはならない。

【 0 0 2 5 】この電池に第一サイクル目の充電を行なうと、正極に硫酸がインターカレーションして硫酸 - 黒鉛の層間化合物を生成し、負極では硫酸鉛が還元されて鉛と硫酸が生成する。

【 0 0 2 6 】充電が終了した電池を放電すると、正極では硫酸 - 黒鉛層間化合物中の硫酸がデインターカレーションし、負極では硫酸鉛が生成する。以上の充放電反応は、次の反応式で示される。なお、式中の左項は充電時に生成する物質を示し、右項は放電時に生成する物質を示している。また矢印は一方でなく双方向である。

【 0 0 2 7 】

3 . 4 オングストローム以下の黒鉛と、本発明の範囲内にある硫酸水溶液濃度の組み合わせによる二次電池を作製して得た実施例 1 ~ 5 と、黒鉛の 0 0 2 面の面間隔  $d$  ( 0 0 2 ) の値が 3 . 4 オングストロームを越えたもの、あるいは 3 . 4 オングストローム以下のものと本発明の範囲を下回った硫酸水溶液濃度の組み合わせによる二次電池を作製して得た比較例 1 ~ 4 の容量及びサイクル特性を測定した。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

実施例	黒鉛材料	d (002) (Å)	硫酸濃度 (mol/l)
実施例1	中国産鱗片状天然黒鉛	3.36	18
実施例2	市販ピッチコークスを窒素気流中で 3000℃熱処理	3.38	18
実施例3	市販メソフェーズピッチ系カーボンファイバを窒素気流中で2800℃熱処理	3.40	18
実施例4	中国産鱗片状天然黒鉛	3.36	14
実施例5	中国産鱗片状天然黒鉛	3.36	10
比較例1	市販のピッチコークスを窒素気流中で 2300℃熱処理した	3.41	18
比較例2	フェノール樹脂を窒素気流中で 2800℃熱処理した	3.44	18
比較例3	中国産鱗片状天然黒鉛	3.36	9
比較例4	中国産鱗片状天然黒鉛	3.36	7

〔X線広角回折法による002面の面間隔の測定方法〕  
黒鉛材料がブロック状である場合には、黒鉛ブロックを  
スタンプミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎  
し、200メッシュ（タイラー標準篩）を通過した粉体  
のみを使用した。また黒鉛材料が粉末である場合には2  
00メッシュ（タイラー標準篩）を通過した粉体のみを  
使用した。

【0032】この黒鉛粉末材料80重量部に300メッ  
シュの超高純度（99.999%）シリコン粉末20重  
量部を混合して測定試料とし、ディフラクトメータ法に  
よって広角回折を行ない、 $2\theta$ が $26\sim 27^\circ$ 付近のピー  
クからその面間隔d（002）を算出した。算出方法  
は日本学術振興会117委員会が定めた方法に従った

（日本学術振興会、炭素、25、36、1963）。用  
いたスリットは分光スリットが $1/6^\circ$ 、散乱スリット  
が $1/6^\circ$ 、受光スリットが0.15mmで計数管の走  
査速度は $0.25^\circ/\text{分}$ 、X線の出力は30Kv、15  
mAで、X線回折装置はガイガーフレックス型である。  
以上の測定結果は図1中に表示されている。

【0033】〔電池の組立〕以上の実施例1～5及び比  
較例1～4の各素材を、図1（a）、（b）に示す薄形  
二次電池に組立した。

【0034】図1（a）において、前記黒鉛100重量  
部ポリテトラフルオロエチレン5重量部を混練し造粒し  
て正極合剤1を作った。この正極合剤1を圧着した10  
0メッシュの白金メッシュ2には超音波溶接により2m  
m白金板からなる正極リード板3を接続した。この正極  
合剤1にはセパレータ4を挟んで硫酸鉛からなる負極5  
が対向配置される。

【0035】負極5は、各電池共通の素材が用いられ、  
まず多孔度90%であって厚さ1.0mmの発泡状金属  
鉛を所定の大きさに裁断し、酸素気流雰囲気中で290  
℃に加熱してその表面に酸化鉛（PbO）を生成させ  
る。その後18mol/lの硫酸水溶液中に浸漬し、硫酸鉛  
を生成することによって得られる。

【0036】ここでは発泡状金属鉛の表面に生成した硫

酸鉛が負極活物質となり、内部の鉛金属が集電体として  
の役割を果たす。

【0037】この負極5には厚さ0.2mmの白金板か  
らなる負極リード板6が接続されており、これら正負極  
リード板3、6を外部に突出させた状態でこれら各部材  
を厚さ1mmABS樹脂ケース7で密封する。内部は前記  
硫酸水溶液で満たされる。

【0038】またこの電池の寸法は図1（b）に示すよ  
うに、幅20mm、高さ50mm、厚み4mmである。

【0039】〔電池の試験結果〕以上のようにして組立  
てた各電池を充電電流5mAで1.5Vになるまで充電  
し、放電電流5mAで0.5Vになるまで放電するサイ  
クルを繰り返し、そのサイクル数1、10、50、10  
0と放電容量（mAh）との関係を調査したところ、以  
下の表2に示す結果を得られた。

【0040】なお、各実施例1～5及び比較例1～4の  
初度における充放電曲線は図2～4に示す通りである。

【0041】

〔表2〕

実施例及び比較例で作製した電池の放電容量（mAh）

実施例	サイクル数			
	1	10	50	100
実施例1	19.2	18.4	17.9	17.7
実施例2	18.7	18.0	17.4	17.2
実施例3	18.1	17.4	16.9	16.7
実施例4	18.5	17.8	17.2	17.1
実施例5	17.9	17.2	16.7	16.5
比較例1	17.3	14.7	12.9	11.6
比較例2	14.8	12.6	11.0	9.9
比較例3	15.2	12.2	10.3	9.0
比較例4	10.5	8.4	7.1	6.2

この結果から、1サイクル目の放電容量を17.0mA  
h以上を良品とすると、実施例1～5の全てが合格す  
る。また比較例1でもその基準値を上回っているがサイ  
クル劣化が著しいことが判定される。

【0042】次に以上の表2に示す結果から、面間隔に  
よる初期容量とサイクル容量の比較を行なったところ以

下の表 3 に示す結果を得られた。

【表 3】

【 0 0 4 3 】

面間隔による初期容量とサイクル容量の比較

実施例	初 期 容 量 (m A h)	初期容量／各サイクルの容量 (%)		
		1 0 サイクル	5 0 サイクル	1 0 0 サイクル
実施例 1	1 9 . 2	9 6	9 3	9 2
実施例 2	1 8 . 7	9 6	9 3	9 2
実施例 3	1 8 . 1	9 6	9 3	9 2
比較例 1	1 7 . 3	8 5	7 5	6 7
比較例 2	1 4 . 8	8 5	7 4	6 7

次に以上の表 2 に示す結果から、硫酸濃度による初期容量とサイクル容量の比較を行なったところ以下の表 4 に示す結果を得られた。

【 0 0 4 4 】

【表 4】

硫酸濃度による初期容量とサイクル容量の比較

実施例	初 期 容 量 (m A h)	初期容量／各サイクルの容量 (%)		
		1 0 サイクル	5 0 サイクル	1 0 0 サイクル
実施例 1	1 9 . 2	9 6	9 3	9 2
実施例 4	1 8 . 5	9 6	9 3	9 2
実施例 5	1 7 . 9	9 6	9 3	9 2
比較例 3	1 5 . 2	8 0	6 8	5 9
比較例 4	1 0 . 5	8 0	6 8	5 9

以上の表 3 に示す結果からも明らかなように、黒鉛の 0 0 2 面の面間隔 d ( 0 0 2 ) が 3 . 4 オングストロームを上限としてこれ以下の黒鉛を用いた場合には初期容量が高く、しかも 1 0 0 サイクル目の容量も初期容量の 9 0 % 以上を保持し、サイクル安定性に優れていることを示唆している。

【 0 0 4 5 】 また、表 4 に示すように、硫酸濃度も初期容量及びサイクル特性に関与し、本発明の範囲の濃度のものはいずれも初期容量が高く、サイクル安定性も高い

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ( a ) は本発明の実施例により組立てた電池を

示す断面図である。( b ) は同斜視図である。

【図 2】 実施例 1 ～ 3 の初期充放電特性を示すグラフである。

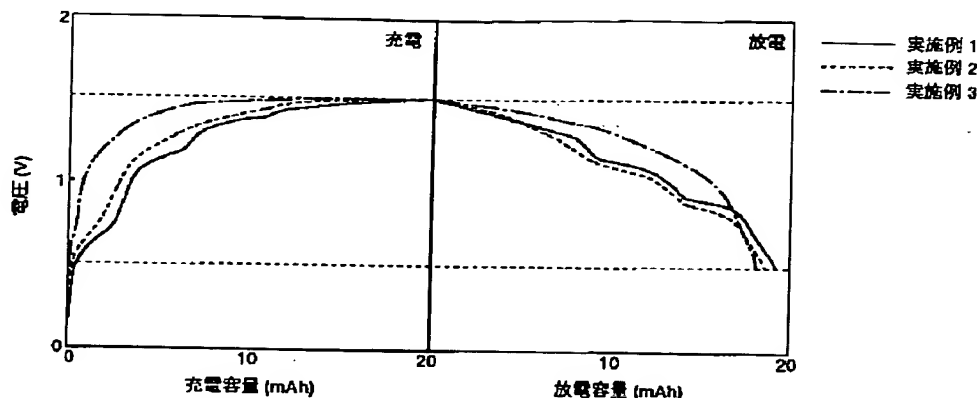
【図 3】 実施例 1 , 4 , 5 及び比較例 3 , 4 の初期充放電特性を示すグラフである。

【図 4】 実施例 1 及び比較例 1 , 2 の初期充放電特性を示すグラフである。

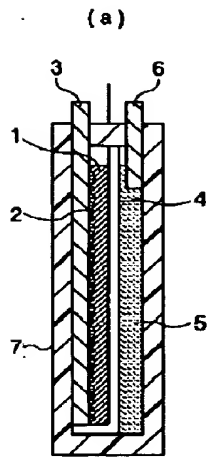
【符号の説明】

- |               |          |
|---------------|----------|
| 1 正極合剤        | 2 白金メッシュ |
| 3 正極リード板      | 4 セパレータ  |
| 5 負極          | 6 負極リード板 |
| 7 A B S 樹脂ケース |          |

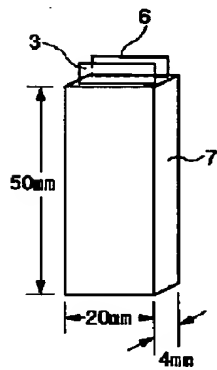
【図 2】



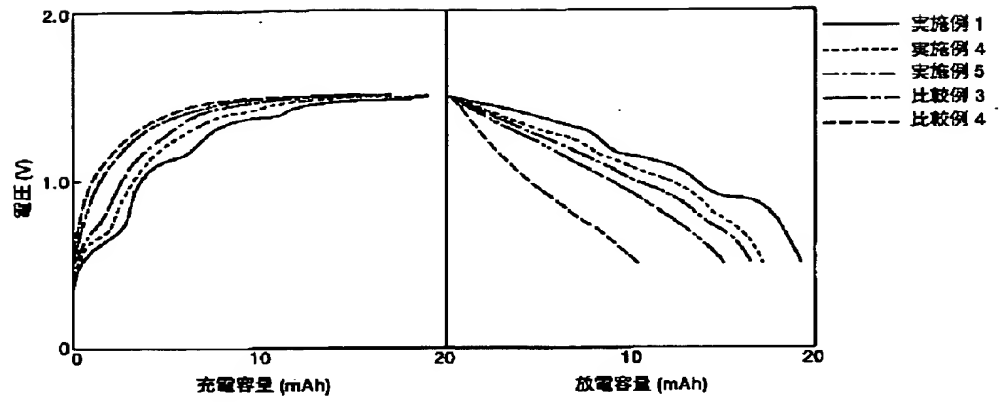
【圖 1】



(b)



【圖 3】



【圖 4】

